

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl.:

C 01 C, 33/18 193

4

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 i, 33/18

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 1 467 019

Aktenzeichen: P 14 67 019.0-41 (D 40967)

Anmeldetag: 23. Februar 1963

Offenlegungstag: 9. Januar 1969

Auslegetag: 23. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 2. März 1962

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 176927

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von feinteiliger Kieselsäure durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit Säurelösungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Becker, Adam; Nauroth, Peter; 5047 Wesseling

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 867 543

DT-PS 946 433

DT-AS 1 049 843

FR-PS 1 064 230

Iler, R. K.: »Colloid Chemistry of Silica and Silicates«, 1955, S. 163 letzter Absatz

DT 1 467 019

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiliger Kieselsäure durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit einer Säurelösung unter Vermeidung einer Gelbildung, wobei die Zugabe der Alkalisilikat- und Säurelösung in eine vorgelegte wäßrige Alkalisilikatlösung gleichzeitig erfolgt, dann die erhaltene Kieselsäure von der anhaftenden Lösung abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gemahlen wird.

Zur Gewinnung von feinteiliger Kieselsäure sind eine Reihe von Verfahren bekanntgeworden, bei denen eine Mineralsäure einer vorgelegten Alkalisilikatlösung in Gegenwart von neutralen Salzen starker Säuren und starker Basen, wie etwa Natriumchlorid oder Natriumsulfat, zugesetzt wird. Dabei wird beispielsweise so verfahren, daß in der vorgelegten Lösung gewisse Mindestsalzkonzentrationen eingehalten werden und die Fällung derart durchgeführt wird, daß das Verhältnis der Salzanfangskonzentration zur Salzendkonzentration zwischen 1:1,5 und 1:5,0 liegt. Nach einem anderen Verfahren wird als vorgelegte Lösung eine solche von indifferenten Elektrolyten verwendet, in die die beiden Reaktionskomponenten gleichzeitig, aber an verschiedenen Stellen eingeführt werden. Dabei sollen die Elektrolytmengen zu Beginn der Fällung mindestens 1% und während der Fällung mindestens 5% vom gesamten Reaktionsgemisch betragen. Sofern die Fällung so geführt wird, daß das mit den Reaktionsteilnehmern zugeführte Wasser keine Konzentrationsänderung in bezug auf den Zusatzelektrolyten im Reaktionsgemisch hervorruft, kann die Reaktionslösung nach Abtrennung der gebildeten Kieselsäure im kontinuierlichen Verfahren für neue Ansätze wieder verwendet werden.

Es ist auch schon bekannt, für die Herstellung von Kieselsäurefüllstoffen mit bestimmten einstellbaren spezifischen Teilchenoberflächen die Zugabegeschwindigkeit der Säure in Abhängigkeit von Temperatur, Alkalisilikatkonzentration und Elektrolytkonzentration der Ausgangslösung in bestimmter Weise zu regeln und die Fällung bis zu einem pH-Wert von etwa 5 durchzuführen. Dabei kann die Reaktionstemperatur bis 90° C betragen. Zur Stabilisierung solcher Kieselsäureprodukte ist eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 120 bis 140° C oder eine weitere Säurebehandlung unter Zusatz von Aluminiumsulfat durchgeführt worden. Die saure Nachbehandlung kann noch so lange fortgesetzt werden, bis der Gehalt an Na₂O in der Kieselsäure unter 1% gesunken ist.

Ein weiteres bekanntes Verfahren zur Herstellung eines auf Wachstumskeimen aufgebauten Kieselsäuregels wird so durchgeführt, daß man ein abgestandenes Kieselsäuresol zur Gewinnung von Keimen aus hochmolekularem Kieselsäurehydrat auf etwa 60° C erhitzt und diese Keimlösung dann mit der wäßrigen Suspension einer Kieselsäurelösung vermischt, die aus einer Alkalisilikatlösung mit Mineralsäure bei einem pH von 8 bis 10,7 gefällt ist.

Viele dieser Verfahren, insbesondere das letztgenannte, sind umständlich und bieten keine unbedingte Gewähr für den gleichmäßigen Ausfall der Füllstoffpartikeln hinsichtlich der Größe und Beschaffenheit der Oberfläche. Auch die beschriebene kontinuierliche Arbeitsweise läßt sich nicht immer mit befriedigendem Ergebnis anwenden, weil die dauernde Umfüllung des elektrolythaltigen Filtrats,

das mitgerissene bereits gefällte Teilchen enthält, eine vorzeitige Alterung der frischen Fällung bewirkt und dadurch die Textur der ausgefällten Teilchen ungünstig beeinflusst.

Der Erfindung lag die Aufgabenstellung zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiliger Kieselsäure anzugeben, durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit einer Säurelösung unter Vermeidung einer Gelbildung, wobei die Alkalisilikatlösung und die Säurelösung gleichzeitig in eine vorgelegte wäßrige Alkalisilikatlösung eingespeist werden, dann die erhaltene Kieselsäure von der anhaftenden Lösung abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gemahlen wird und in einfacher Weise in einem einzigen Fällprozeß eine genügend stabile, alterungsunempfindliche, äußerst feinverteilte und hochaktive Kieselsäure erhalten wird.

Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, daß zur Fällung der Kieselsäure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 bis 25 g, vorzugsweise 5 bis 10 g SiO₂ je Liter Lösung, die Säurelösung und die Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90° C derartig eingespeist werden, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30% der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer erst dann beendet wird, wenn die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100% über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist.

Der zeitliche generelle Viskositätsverlauf im Reaktionsmedium während der Fällung ist in der Abbildung schematisch dargestellt.

In der Abbildung ist die Viskosität gegen die Zeit aufgetragen. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Viskosität vom Beginn des Zusatzes von Alkalisilikat und Säure an, also anfangend mit der Zeit Null (Punkt A) bis zur 33. Minute des Fällvorganges sich praktisch nicht ändert (Punkt B). Dann beginnt ein steiler Anstieg, der zu einem Maximum bei etwa 11,5 Skalenteilen führt (Punkt C). Die Viskosität hält sich dann nur kurze Zeit, und zwar etwa 10 Minuten in diesem Maximumbereich, während die Kieselsäure ausfällt.

Vom Punkt D ab, also etwa 50 bis 60 Minuten nach Beginn der Zugabe, geht die Viskosität zunächst schnell, dann ab 60 bis 65 Minuten nach Beginn der Zugabe langsamer zurück und erreicht in der 96. Minute einen Wert von 3,8 Skalenteilen, der also weniger als 100% über der Ausgangsviskosität liegt. Bei Punkt E wird die Zugabe der Reaktionslösungen beendet. Die der Strecke A-B zugeordnete Zeit von 39 Minuten beträgt 44,4% von der Gesamtfälldauer, sie sich auf 96 Minuten beläuft.

In der Arbeit von Iler, »Colloid Chemistry of Silica and Silicates«, 1955, werden zwar allgemeine Angaben über die Parameter gemacht, durch welche die Kieselsäurefällung aus Wasserglaslösung zu beeinflussen ist, jedoch geht aus dieser Abhandlung nicht hervor, daß die an sich bekannte höhere Viskosität der Reaktionsflüssigkeit vor Beginn der Kieselsäureausscheidung entscheidenden Einfluß auf die physikalische Beschaffenheit des Fällproduktes ausübt. Eine gewisse Beeinflussung der Viskosität wird zwar

nach der Lehre der deutschen Patentschrift 867 543 ermöglicht, bei welcher unter starkem Umrühren verdünnte Säure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung eingeführt wird; jedoch gestaltet sich die Durchführung schwierig und nur unter Einhaltung verschiedener Zulaufgeschwindigkeiten, wie das Ausführungsbeispiel zeigt. Danach erfolgt die Fällung in drei Zeiträumen, sogenannte Fällperioden, mit jeweils unterschiedlicher Zulaufgeschwindigkeit der Säure. Damit kommt zu den bereits in der Herschen Abhandlung allgemein angedeuteten Fällbedingungen noch ein weiterer Parameter, der den Ausfall der Fällprodukte beeinflusst, nämlich der der Zulaufgeschwindigkeit, welche nach der Lehre der deutschen Patentschrift 867 543 jedoch unterschiedlich und nicht gleichmäßig wie beim vorliegenden Verfahren ist.

Nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise gelingt es, vom Beginn der Fällung in gewissermaßen unendlicher Verdünnung den Viskositätsablauf unter Kontrolle zu bekommen und zu steuern.

Die technische Regel, auf welche Weise die Viskosität niedrig gehalten werden kann, besteht bei vorliegender Erfindung in der gleichzeitigen Zugabe bei der Reaktionskomponenten zu einer alkalisch gemachten Wasservorlage bei einem bestimmten pH-Wert (10 bis 12), bestimmten Lösungskonzentrationen, bestimmter Zulaufgeschwindigkeit und Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur zwischen 80 und 90° C, wie aus dem angeführten Beispiel hervorgeht.

Nur unter Beachtung des Viskositätsablaufes im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, im Dauerbetrieb einer Großfabrikation eine aktive Kieselsäure in stets gleichmäßiger Teilchengrößenverteilung und gleicher spezifischer Oberfläche, d. h. also in stets gleichmäßiger Aktivität zu erzielen. Fällprozesse, bei denen einer der beiden Reaktionsteilnehmer als Lösung vorgelegt wird, z. B. gemäß der französischen Patentschrift 1 064 230, bei welcher die Alkalisilikatlösung als Vorlage dient, oder wie nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 946 433, bei welcher die Fällung der Kieselsäure aus Alkalisilikatlösung bei einem pH-Wert von 6 bis 8 vorgenommen wird, ergeben andere Verhältnisse und unterscheiden sich damit grundsätzlich von dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Im allgemeinen sollte die Konzentrationen der verdünnten Alkalimetallsilikatlösung als Vorlage im Reaktionsgefäß etwa 25 g SiO_2 je Liter Lösung nicht übersteigen. Zweckmäßigerweise hält man Mengen zwischen 5 und 10 g SiO_2 je Liter ein. Andererseits sollte die Alkalimetallsilikatlösung, welche der vorgelegten, verdünnten Lösung zugegeben wird, einen Gehalt von mehr als 50 g je Liter, vorzugsweise 60 bis 250 g je Liter SiO_2 , enthalten. Weiterhin wird die Zugabe dieser Silikatlösung zur Vorlage so lange fortgesetzt, bis die Fällungslösung etwa mindestens 50 g SiO_2 je Liter enthält. Mengen von mehr als 150 g SiO_2 in der Fällungslösung werden jedoch im allgemeinen nicht überschritten.

Zur Erzielung bester Resultate ist darauf zu achten, daß die Ausgangslösung des Alkalimetallsilikates praktisch frei von Wachstumskeimen ist. Das bedeutet, daß das Reaktionsgefäß entsprechend rein gehalten werden soll.

Man kann, um die Stabilität des Produktes zu verbessern, im Anschluß an die Fällung durch weitere Säurezugabe den pH-Wert auf etwa 7 einstellen.

Durch weiteren Zusatz von konzentrierter Säure kann ein pH-Wert unter 5, z. B. von etwa 2,5 eingestellt werden. Danach wird das Siliciumdioxid von der Flüssigkeit abgetrennt.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erhält man ein reines Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße zwischen 0,01 und 0,03 μ und einer spezifischen Oberfläche oberhalb 200 m^2/g , insbesondere zwischen 240 und 260 m^2/g , gemessen nach der BET-Methode. Durch eine Temperaturbehandlung kann die spezifische Oberfläche z. B. auf 100 bis 150 m^2/g erniedrigt werden. Die Produkte lassen sich nach dem Trocknen und Mahlen leicht und in guter Verteilung in Elastomeren dispergieren. Vulkanisate aus natürlichem oder synthetischem Kautschuk, die mit den erfindungsgemäß gewonnenen Füllstoffen verstärkt sind, weisen infolge feinsten Verteilung der Füllstoffpartikeln eine hohe Transparenz auf und zeichnen sich durch ihre guten mechanischen Eigenschaften aus.

Beispiel

Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung werden in einem 80 l fassenden Behälter 11,5 l Wasser von 80° C vorgelegt und bis zu einem pH von 11 mit einer verdünnten Wasserglaslösung versetzt. Dann werden bei 86° C innerhalb von 100 Minuten gleichzeitig eine Natriumsilikatlösung (Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,35$) vom spezifischen Gewicht 1,088 und eine Schwefelsäurelösung mit 90 g H_2SO_4 je Liter in die Vorlage eingespeist. Die Zulaufgeschwindigkeit der Säure beträgt etwa ein Drittel bis ein Viertel von derjenigen der Alkalisilikatlösung. Es wird ein pH-Wert zwischen etwa 10 und 11,5 eingehalten. Die Zugabe dauert etwa 100 Minuten. Die Viskosität steigt dabei von 2,2 Einheiten auf 11,5 Einheiten an. Nach Erreichen des Punktes G fällt sie auf 3,8 Einheiten ab. Die Zugabe der Säure und des Wasserglases wird während einer Zeit von etwa 100 Minuten unter Einhaltung des genannten pH-Bereiches fortgesetzt. Die Fäll-Lösung enthält etwa 50 g SiO_2 je Liter. Sie wird sodann auf einen pH-Wert von 7 und anschließend auf einen solchen von 2,5 angesäuert. Das nach Abtrennung des Wassers und Trocknung erhaltene Siliciumdioxid ist äußerst feinteilig und weist eine spezifische Teilchenoberfläche von etwa 250 m^2/g auf, wobei die Teilchengröße im Bereich zwischen 0,01 und 0,03 μ liegt.

An Stelle der Schwefelsäure kann die Fällung auch unter Verwendung anderer sauer reagierender Stoffe vorgenommen werden. Beispiele hierfür sind Kohlendioxid, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniumchlorid.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiliger Kieselsäure durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit einer Säurelösung unter Vermeidung einer Gelbildung, wobei die Alkalisilikatlösung und die Säurelösung gleichzeitig in eine vorgelegte wäßrige Alkalisilikatlösung eingespeist werden, die erhaltene Kieselsäure von der anhaftenden Lösung abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gemahlen wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung der Kieselsäure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 bis 25 g, vorzugsweise 5 bis

10 g SiO_2 je Liter Lösung, die Säurelösung und die Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90° C derartig eingespeist werden, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer erst dann beendet wird, wenn die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung eine Alkalisilikatlösung eingespeist wird, welche einen Überschuß

von 50 g SiO_2 , vorzugsweise von 60 bis 250 g SiO_2 je Liter, aufweist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure mit einer Zulaufgeschwindigkeit von etwa einem Drittel bis einem Viertel von derjenigen der Alkalisilikatlösung eingespeist wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Fällung die Suspension durch weitere Säurezugabe auf einen pH-Wert von etwa 7 eingestellt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezugabe nach Abschluß der Fällung fortgesetzt wird, bis die Fällsuspension einen pH-Wert von etwa 2,5 aufweist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Nummer: 1-467 019
 Int. Cl.: C 01 b. 33 18
 Deutsche Kl.: 12 i. 33 18
 Auslegungstag: 23. Juli 1970

